PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C09B 49/00, D06P 1/30

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11716

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

11. März 1999 (11.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/AT98/00207

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1998 (01.09.98)

(30) Prioritätsdaten:

A 1478/97

4. September 1997 (04.09.97) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VEREIN ZUR FÖRDERUNG DER FORSCHUNG UND EN-TWICKLUNG IN DER TEXTILWIRTSCHAFT [AT/AT]; Wichnergasse 9, A-6800 Feldkirch (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECHTOLD, Thomas [AT/AT]; Angelika-Kauffmannstrasse 4, A-6850 Dombim (AT). BURTSCHER, Eduard [AT/AT]; Stuttgarterstrasse 15, A-6700 Bludenz (AT).

(74) Anwälte: TORGGLER, Paul usw.; Wilhelm-Greilstrasse 16, A-6020 Innsbruck (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR REDUCING SULPHIDE DYESTUFFS

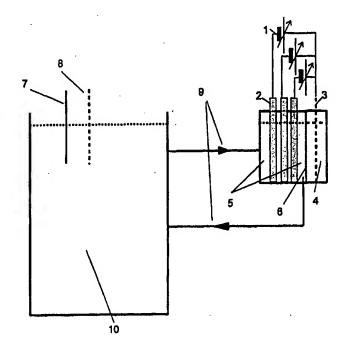
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUKTION VON SCHWEFELFARBSTOFFEN

(57) Abstract

In a process for reducing sulphide dyestuffs by cathodic reduction, cathodic reduction occurs even when the reduction equivalent concentration exceeds Ah.kg-1. Current strength at a 100 g.l-1 solid dyestuff concentration lies between 0.5 mA.cm⁻² and 5 mA.cm⁻², preferably between 0.8 mA.cm⁻² and 2 mA.cm⁻².

(57) Zusammenfassung

Verfahren Reduktion zur Schwefelfarbstoffen durch kathodische Reduktion, wobei noch bei einer über 150 Ah.kg-1 liegenden Konzentration Reduktionsäquivalenten kathodische Reduktion erfolgt, wozu die Stromdichte bei einer Konzentration von 100 g.1-1 festem Farbstoff zwischen 0,5 mA.cm⁻² und 5 mA.cm⁻² vorzugsweise zwischen 0,8 mA.cm⁻² und 2 mA.cm⁻² liegt.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION .

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

				·				
	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
	AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien .	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
	BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
	BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien ·
	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
1	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
l	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
	DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		•

WO 99/11716 PCT/AT98/00207

Verfahren zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen

Unter der Gruppe der Schwefelfarbstoffe faßt man Farbstoffe des gleichen Herstellungsprinzips und der gleichen Färbeweise zusammen. Die Schwefelfarbstoffe entstehen durch Umsetzung geeigneter organischer Substanzen mit Schwefel, Alkalisulfiden oder Alkalipolysulfiden. Die entstehenden Produkte enthalten sich wiederholende organische Strukturelemente, die über Disulfidgruppen miteinander verbunden sind. Die chemische Konstitution ist in den meisten Fällen nicht mit Sicherheit bekannt.

10

15

20

25

Zum Zweck des Färbens werden die Schwefelfarbstoffe unter Anwendung unterschiedlicher Reduktionsverfahren reduziert. Dabei wird ein Teil der Disulfidbrücken reduktiv gespalten (Gleichung 1), die entstehenden Produkte besitzen niedrigere molare Massen, sind in wäßriger alkalischer Lösung löslich und können zum Zwecke des Färbens eingesetzt werden, da sie auch eine Affinität zu Fasern, z.B. Cellulosefasern, aufweisen.

(1) R-S-S-R + $2e^- \leftrightarrow R$ -S⁻ + R-S⁻

(R = organischer Rest)

Da beim Färbeprozeß das den reduzierten Farbstoff enthaltende Färbebad gegen unerwünschte Oxidation des Farbstoffs durch Luft geschützt werden muß, werden stets Reduktionschemikalien zusätzlich ins Färbebad gegeben. Soll sowohl die Reduktion des Farbstoffs wie auch die Vermeidung der Luftoxidation durch Zugabe von Reduktionschemikalien erreicht werden, so sind hierzu sehr große Mengen an Reduktionsmitteln erforderlich, welche entsprechende Kosten beim Färbeprozeß wie auch bei der Beseitigung des aus der Anwendung entstehenden Färbereiabwassers verursachen. Eine teilweise Verbesserung wird beim Verfahren nach DE-OS 1 906 083 erreicht, welches die Farbstoffreduktion mit Hilfe der kathodischen Reduktion in wäßriger Lösung bei Stromdichten zwischen 5 mA.cm⁻² und 50 mA.cm⁻² empfiehlt.

30

Vermutlich aufgrund der angewendeten hohen Stromdichte muß das bekannte Verfahren wegen Wasserstoffentwicklung abgebrochen werden, wenn die Konzentration an Reduktionsäquivalenten in der Lösung irgendwo im Bereich von

WO 99/11716

70 - 150 Ah.kg⁻¹ liegt. Die Lösung wäre damit zwar bereits verwendbar, würde jedoch durch den beim Färbeprozess hinzutretenden Saurstoff teilweise oxidiert. Zur Stabilisierung wird daher dem elektrochemisch reduzierten Farbstoff ein chemisches Reduktionsmittel beigegeben, das insgesamt etwa die Hälfte des gesamten Reduktionsäquivalents ausmacht. Während somit beim Verfahren nach DE-OS 1 906 083 immerhin etwa die Hälfte der chemischen Reduktionsmittel eingespart werden kann, ist dieses Verfahren bei den im Handel erhältlichen vorreduzierten Schwefelfarbstoffen, welche üblicherweise in der Färbelösung mit weiteren stabilisierenden Reduktionsmitteln versetzt werden, nicht anwendbar. Bei dem durch die Vorreduktion erzielten Gehalt an Reduktionsäquivalenten würde unverzüglich Wasserstoffentwicklung auftreten.

Während die genannte Vorveröffentlichung mit Verfahrenszeiten von mehreren Stunden rechnet und daher zur Verringerung dieser Zeit auf eine mögliche Erhöhung der angewendeten Stromstärken verweist, liegt der Erfindung die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß durch eine wesentliche Verringerung der Stromdichte an den Kathoden die elektrochemische Reduktion so weit fortgesetzt werden kann, daß auch nach der Oxidation durch den beim Färbeprozeß hinzutretenden Sauerstoff der Farbstoff noch hinreichend reduziert ist.

20

25

30

10

Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen bis zu einer in der Lösung analytisch feststellbaren Konzentration an Reduktionsäquivalenten von mindestens 150 Ah.kg⁻¹, bezogen auf den festen Farbstoff, wobei mindestens 50 Ah.kg⁻¹ durch kathodische Reduktion elektrochemisch eingebracht werden.

Das bekannte Verfahren wird dadurch verbessert, daß bei einer über 150 Ah.kg⁻¹ liegenden Konzentration an Reduktionsäquivalenten kathodische Reduktion erfolgt. Die Feststellung der äquivalenten Reduktionsmittelmenge kann über potentiometrische Titration des Elektrolyten mit Jodlösung und Umrechnung über das Faraday'sche Gesetz erfolgen. Auch durch Messung der geflossenen Ladungsmenge läßt sich die nach der Elektrolyse im Katholyten vorhandene Reduktionsmittelmenge bestimmen.

WO 99/11716 PCT/AT98/00207

3

Bei Schwefelschwarz (Diresul 4G-EV fl., Sulfur Black 1, Colour Index 53185), einem typischen Vertreter der Klasse der Schwefelfarbstoffe, liegt dieser Wert bei mindestens 180 Ah.kg⁻¹ festen Farbstoff. Liegen die Farbstoffe bereits in reduzierter Form vor, was z.B. durch chemische Zusätze bei der Herstellung des Produkts erreicht werden kann, so verringert sich die erforderliche Ladungsmenge, die zusätzlich durch kathodische Reduktion eingebracht werden muß, entsprechend. Jeder Durchschnittsfachmann ist in der Lage, aus der analytischen Untersuchung des Zustands des Ausgangsfarbstoffes den bereits vorliegenden Reduktionsgrad zu bestimmen und daraus die durch kathodische Reduktion noch zu erzeugende Reduktionsäquivalente so berechnen, daß insgesamt Reduktionsmitteläquivalente von mindestens 180 Ah.kg⁻¹ festen Farbstoff im Bad vorliegen. Bei der Berechnung muß auch die Konzentration an Farbstoff im technischen Produkt berücksichtigt werden, da zahlreiche technische Handelsprodukte durch Stellmittel (z.B. Salze, Dispergiermittel) oder bei der Herstellung flüssiger Produkte entsprechend der Zubereitung nur einen bestimmten Massenanteil an festem Farbstoff enthalten.

In der Zeichnung ist eine Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt. Da derartige Einrichtungen bekannt sind (vgl. AT 402 946 B), reicht eine kurze Beschreibung derselben aus.

20

10

15

In der Zeichnung sind mit 1 die Stromversorgungen, mit 2 die Kathoden, mit 3 die Anode bezeichnet. Wesentlich ist die Verwendung der Kationenaustauscher-Membran 6, welche Anolyt 4 und Katholyt 5 trennt. Der Fühler 7 dient zur Potentialmessung in der Farbstofflösung, der Fühler 8 zur Temperaturmessung. Der Behälter 10 bildet das Katholytreservoir, in welchem auch der Färbevorgang ablaufen kann. Reduziert wird der Katholyt durch die Zirkulation im Kreislauf 9.

Anschließend werden zwei Anwendungsbeispiele beschrieben, welche mit der dargestellten Einrichtung durchgeführt wurden.

30

25

Anwendungsbeispiel 1

In einer durch eine Kationenaustauscher-Membran geteilten Mehrkathodenzelle nach AT-Patent 402.946 wird eine Dispersion von 200 ml.I⁻¹ Diresul 4G-EV fl. (ca. 40-50% ige Dispersion von Sulfur Black 1, Colour Index 53185), 4 ml.I⁻¹ Natronlauge 50%ig, und 2 ml.I⁻¹ Netzmittel bei 40-50°C elektrolysiert. Als Anolyt wird Natronlauge (40 g.I⁻¹ NaOH) verwendet. Die Elektrolyse wird 40 min bei einer kathodischen Stromdichte von 0.6-0,7 mA.cm⁻² elektrolysiert und anschließend 130 min bei einer Stromdichte von 1 mA.cm⁻² reduziert. Der nach der Elektrolyse durch Titration feststellbare Gehalt an Reduktionsäquivalenten ist dabei bei 0,83 mol.I⁻¹ angelangt, was einer Ladungsmenge von 222 Ah pro kg Farbstoff entspricht. Die so hergestellte Lösung kann ohne weitere Zusätze zu Färbezwecken verwendet werden.

Anwendungsbeispiel 2

Eine Lösung von 20 ml.l-1 Diresul RDT fl. (ca. 40-50%ige Lösung von Leuco Sulfur Black 1) wird in Gegenwart von 20 g.l-1 Na₂SO₄ wasserfrei bei pH 12 und Raumtemperatur in einer Anlage entsprechend Anwendungsbeispiel 1 elektrolysiert. Als Anolyt wird wiederum Natronlauge (40 g.l-1 NaOH) verwendet. Die Lösung des reduzierten Farbstoffs weist am Beginn der Elektrolyse bei der jodometrischen Titration einen Gehalt an Reduktionsäquivalenten von 0,075 mol.l-1 auf. Die kathodische Reduktion wird entsprechend dem niedrigen Gehalt an Farbstoff im Katholyt bei einer Stromdichte von 0,26 mA.cm-2 durchgeführt. Die Elektrolyse wird bei einem analytisch festgestellten Gehalt von 0,125 mol.l-1 beendet. Die Lösung enthält nun einen Gehalt an Reduktionsäquivalenten von 335 Ah bezogen auf 1 kg festen Farbstoff. Die so hergestellte Lösung des Farbstoffs kann direkt zum Färben verwendet werden.

Durch die beschriebene Erfindung ist es möglich. Schwefelfarbstoffe ohne jegliche Verwendung von chemischen Reduktionsmitteln so weit zu reduzieren, daß auch die beim Färbevorgang erfolgende Oxidation bereits berücksichtigt ist. Außerdem ermöglicht es erst die Erfindung, chemisch bereits vorreduzierte Schwefelfarbstoffe elektrochemisch noch weiter zu behandeln und dadurch die insgesamt benötigte Menge an Chemikalien zu verringern.

5

Patentansprüche

- Verfahren zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen bis zu einer in der Lösung analytisch feststellbaren Konzentration an Reduktionsäquivalenten von mindestens 150 Ah.kg⁻¹ bezogen auf den festen Farbstoff, wobei mindestens 50 Ah.kg⁻¹ durch kathodische Reduktion elektrochemisch eingebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer über 150 Ah.kg⁻¹ liegenden Konzentration an Reduktionsäquivalenten kathodische Reduktion erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer über 180
 Ah.kg⁻¹ liegenden Konzentration kathodische Reduktion erfolgt.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 70% der Reduktionsäquivalente elektrochemisch eingebracht werden.

15

- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen die gesamten Reduktionsäquivalente elektrochemisch eingebracht werden.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte bei einer Konzentration von 100 g.l⁻¹ festen Farbstoffs zwischen 0,5 mA.cm⁻² und 5 mA.cm⁻² vorzugsweise zwischen 0,8 mA.cm⁻² und 2 mA.cm⁻² liegt.
 - Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Elektrolysezelle eine dreidimensionale Elektrode als Kathode enthält.

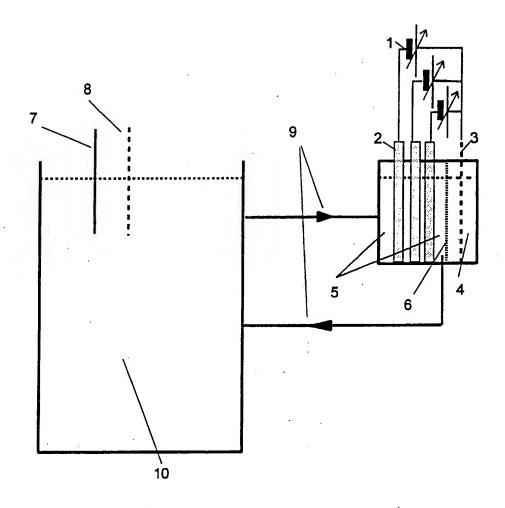
25

 Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Elektrolysezelle mehrere Kathoden enthält, die auf unterschiedlichem Potential gegenüber einer gemeinsamen Anode betrieben werden.

30

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katholyt zwischen 10 g.l⁻¹ und 500 g.l⁻¹ Farbstoff enthält.

- Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundelektrolyt eine Lösung eines Alkalisalzes oder eines Alkalihydroxids verwendet wird.
- 5 10. Reduzierter Schwefelfarbstoff mit einer in der Lösung analytisch feststellbaren Konzentration an Reduktionsäquivalenten von mindestens 150 Ah.kg⁻¹ bezogen auf den festen Farbstoff, hergestellt insbesondere nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 9, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierte Farbstoff weniger als 50 Ah.kg⁻¹ auf chemische Reduktionsmittel zurückgehende Reduktionsmitteläquivalente enthält.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten nal Application No PCT/AT 98/00207

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C09B49/00 D06P1/30						
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC					
B. FIELDS	SEARCHED		•				
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classification	on symbols)					
IPC 6	CO9B DO6P						
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields se	arched				
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)					
'							
٠ .			•				
· ·							
С. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to daim No.				
A	DE 19 06 083 A (CASSELLA FARBWERK AG) 13 August 1970 cited in the application	E MAINKUR	1-9				
	see page 1, line 1 - page 3, para	igraph 3					
Х	see page 3, paragraph 4; examples	,	10				
Α	WO 90 15182 A (VEREIN ZUR FÖRDERL	ING DER	1-9				
	FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG IN		• •				
	TEXTILWIRTSCH.) 13 December 1990						
	see page 1, line 1 - page 9, line	2 3					
Х	see example of use 2, 5		10				
			•				
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed i	n annex.				
° Special ca	ategories of cited documents:	"T" later document published after the inter	national filing date				
	he application but						
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention							
"E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention							
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone							
which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the							
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such docu-							
"P" docume	other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family						
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea					
1	1 December 1998	30/12/1998					
Name and n	mailing address of the ISA	Authorized officer					
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2						
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	VETTERER M					
	Fax: (+31-70) 340-3016	KETTERER, M					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

adormation on:patent family members

Interr 1al Application No PCT/AT 98/00207

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family Publication member(s) date		Publication date	
DE 1906083	A	13-08-1970	CH FR GB NL US	494264 2037358 1262062 7001064 3640803	A A A	31-07-1970 31-12-1970 02-02-1972 11-08-1970 08-02-1972
WO 9015182	Α	13-12-1990	AT AT DE EP ES US	398316 132989 59005612 0426832 2054358 5244549	A D A T	25-11-1994 15-03-1994 09-06-1994 15-05-1991 01-08-1994 14-09-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr lales Aktenzeichen PCT/AT 98/00207

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09B49/00 D06P1/30								
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK							
	RCHIERTE GEBIETE								
IPK 6	ner Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C09B D06P								
	de aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veroffentlichungen, so								
Wahrend de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriffe)						
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN								
Kategorie*		Pot	B						
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.						
А	DE 19 06 083 A (CASSELLA FARBWERK AG) 13. August 1970 in der Anmeldung erwähnt		1-9						
х	siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, siehe Seite 3, Absatz 4; Beispiel	e e	10						
Α	WO 90 15182 A (VEREIN ZUR FÖRDERL FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG IN TEXTILWIRTSCH.) 13. Dezember 1990 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 9,)	1-9						
Х	siehe Anwendungsbeispiele 2,5	Zerre 3	10						
		*							
		·							
Weith	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamille							
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist moder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist moder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelnatt erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anrmeldedatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldeung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung sanderer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y veröffentlichung, die nach dem internationalen Anrmeldedatum voröffentlicht werden ist und mit der Anmeldeung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Tworie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung; di									
eine B "P" Veröffei dem b		werden, wenn die Veröffentlichung mit e Veröffentlichungen dieser Kategorie in N diese Verbindung für einen Fachmann r "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben I	erbindung gebracht wird und laheliegend ist						
	Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rec	herchenberichts						
	Dezember 1998 Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	30/12/1998 Bevollmächtigter Bediensteter							
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	KETTERER, M	•						

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/AT 98/00207

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung			Datum der Veröffentlichung	
DE 1906083	A .·	13-08-1970	CH FR GB NL US	494264 2037358 1262062 7001064 3640803	A A A	31-07-1970 31-12-1970 02-02-1972 11-08-1970 08-02-1972
WO 9015182	Α	13-12-1990	AT AT DE EP ES US	398316 132989 59005612 0426832 2054358 5244549	A D A T	25-11-1994 15-03-1994 09-06-1994 15-05-1991 01-08-1994 14-09-1993

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)